

442.977

Int. Cl.: B 01 D

CERTIFICADO
DE
ADICION

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUMERO 423.274 por "PROCEDIMIENTO PARA REGENERAR SOLUCIONES ABSORBENTES", a favor de D. Giuseppe GIAMMARCO y D. Paolo GIAMMARCO, ambos de nacionalidad italiana, residentes en San Marco 242, Piazzale Morolin, Venecia Italia.

CONCEDIDA

10 MAR. 1977

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a perfeccionamientos en la regeneración de soluciones absorbentes utilizadas para separar impurezas gaseosas de una mezcla gaseosa que las contiene, según la patente principal número 5. 423.274 depositada el 15 de febrero de 1974.

Constituye el resultado de una larga serie de estudios e investigaciones con el fin de mejorar la eficacia térmica de un ciclo depurativo y disminuir su consumo de calor, con métodos que utilizan, para llevar a cabo el ciclo depurativo, el calor contenido en las so -

luciones regeneradas y por medio de otros métodos (básicamente los descritos en la patente principal), con la finalidad de aumentar dicho calor contenido en las soluciones regeneradas.

5. El presente invento considera los ciclos depurativos en donde se lava, en una etapa de absorción, una mezcla gaseosa que contiene diversas impurezas ácidas del tipo CO_2 , H_2S , HCN , SO_2 , de forma independiente o conjuntamente, mediante una solución de absorción que tiene la
10. composición química apropiada, tal como una solución acuosa de carbonatos alcalinoetálicos, simples o activados con la adición de As_2O_3 , glicina y otros aminoácidos, o mediante la adición de etanolaminas tales como MEA, DEA y similares, soluciones de aminoácidos, soluciones de etanolamina, tales como MEA, DEA, TEA y similares; solucio-
15. nes de fosfatos alcalinometálicos, sulfitos y bisulfitos, boratos y similares, de modo que absorba y separe las impurezas antes citadas. Luego se conduce la solución a la etapa de regeneración en donde se regenera mediante destilación de vapor, separándose así las impurezas previamente
20. absorbidas, las cuales se descargan al exterior. La solución así regenerada se devuelve a la etapa de absorción y así es cerrado el ciclo.

- En la técnica conocida hasta ahora el consumo de
25. calor en los ciclos del tipo antes descrito es notablemente superior (casi tanto como el doble) que en los ciclos depurativos en donde la regeneración de la solución se obtiene por destilación con aire u otros gases inertes y ello por razones que se han analizado en la patente prin-

5. cipal. Por consiguiente, dicha patente anterior, se basó en un nuevo método de regeneración cuya eficacia térmica se mejora notablemente por el hecho de que el calor suministrado a la etapa de regeneración se utiliza a dos niveles consecutivos de presión, de modo que el calor, después de utilizarse en el primer nivel, se utiliza ampliamente también en el segundo.

10. Así pues, el nuevo método de regeneración comprende una columna principal, que opera a mayor presión y una columna secundaria (o más) que opera a presión inferior.

15. La presión en la columna principal es controlada de modo que el calor, que en la técnica conocida hasta ahora se descarga por la cabeza de la columna en forma de vapor según un exceso injustificable con respecto a las condiciones de equilibrio que prevalecen en la cabeza de dicha columna, es por el contrario recuperado y se encuentra de nuevo como un aumento de temperatura de la solución regenerada en el fondo de la columna.

20. En la patente principal se considera, en un primer sistema, que el exceso de vapor antes indicado está constituido, esencialmente, por vapor de destilación obtenido con el suministro de calor procedente del exterior por medio del rehervidor. Con el fin de evitar esta pérdida y recuperarla, la presión de la columna principal se controla de modo que aumente la temperatura de ebullición de la solución en el fondo y que establezca una diferencia de temperatura con la de la solución de la parte superior, de modo que la solución absorba

25.

por su calentamiento en exceso de vapor de destilación antes referido. Por otra parte, la intervención de la presión, tal como se ha descubierto ahora, facilita, en comparación con lo que sucede a la presión atmosférica, la absorción de vapor, por lo que es posible reducir dicho exceso de 1,5 a 3 veces la cantidad correspondiente a las condiciones de equilibrio que prevalecen en la parte superior de dicha columna.

10. En la patente principal la diferencia de temperatura entre la cabeza y el fondo de la columna puede variar entre 10 y 35°C (esquema de la figura 1), dependiendo del grado de regeneración que deba alcanzarse y, por consiguiente, de la cantidad unitaria (cal/m^3 de solución) de calor suministrado del exterior.

15. Se ha descubierto ahora que dicha diferencia de temperatura, en ciertos casos, debe modificarse de forma apropiada, por ejemplo, aumentarse hasta 45°C. Esto se desprende del gráfico de la figura 8 de los dibujos que se acompañan, en donde ello se ha considerado apropiado para definir mejor la cuestión. En el gráfico las abscisas representan la cantidad unitaria de calor, expresado en Kg de vapor/ m^3 de solución, suministrado desde el exterior por medio del intercambiador de calor (1 kg de vapor + 540 Cal); las ordenadas representan la diferencia de temperatura entre la cabeza y fondo de la columna; las curvas oblicuas se refieren a los volúmenes de CO_2 y H_2S absorbidos por m^3 de solución. La gráfica se refiere a la utilización de una solución de absorción de carbonato potásico activada con la adición de glicina, que tiene una concentración de

20.

25.

250 g/l de K_2O y 50 g/l de glicina. Debe hacerse constar que dicha temperatura del fondo de la columna se calcula en los casos en que se extraen varias fracciones de solución de la columna, calculando la temperatura ponderable media de dichas fracciones extraídas.

5.

En los demás casos de aplicación del presente invento, o sea con soluciones de otra naturaleza y composición, la dirección general, incluyendo cualquier otra dirección ya indicada en la patente principal, consiste en aumentar la presión en la columna principal tanto

10.

como sea posible, o sea hasta que el calor del vapor recuperado en la cabeza de la columna sea igual al calor requerido para el aumento de la temperatura que produce el aumento de presión en el fondo, o sea, de modo que

15.

el suministro de calor externo a través del rehervidor de calor no varíe durante el aumento de presión. Esto corresponde aproximadamente a controlar la temperatura hasta que el exceso de vapor destilado en la cabeza de la columna no sea superior a 1,5-3 veces la correspondiente a la condición de equilibrio tal como se ha indicado anteriormente.

20.

Por otra parte, en la patente principal se consideró también que el aumento de presión aplicado a la columna principal permite la recuperación de no solo el vapor destilado en exceso injustificable con respecto a las condiciones de equilibrio en la cabeza de la columna, sino también del vapor que produce la solución agotada procedente de la etapa de absorción a elevada temperatura cuando se expande, a la presión de la columna

25.

de regeneración. Para clarificar la cuestión es apropiado recordar que el aumento de presión requerido para recuperar el vapor de destilación permite también la recuperación del vapor producido en la expansión de la solución

5. agotada, mientras que, por el contrario, es posible recuperar, por lo menos, una gran parte del vapor de dicha expansión sin recuperar el vapor de destilación. Por último debe recordarse, lo expuesto en los párrafos 2a y 2b de la patente principal, según lo cual la recuperación del vapor de destilación y del vapor de expansión
10. corresponde a la máxima eficacia térmica, mientras que, en la práctica, el presente invento puede utilizarse también bajo condiciones de inferior eficacia.

- Después de recordar el procedimiento utilizado
15. en la patente principal para aumentar la cantidad de calor contenido en las soluciones regeneradas, debe hacerse constar que la patente principal describe un método simple, solo para la utilización de dicho calor contenido en la solución regenerada para un fin regenerativo.
- 20.

- Este método consiste, esencialmente, en subdividir la solución agotada procedente del adsorbedor en dos fracciones, la principal y la secundaria, respectivamente. La fracción principal se suministra a la columna principal operando a una presión superior y con un suministro externo de calor la fracción secundaria se suministra a la columna secundaria que opera a una presión inferior y se regenera, prevalentemente, suministrando calor producido en la expansión de la solución
- 25.

principal regenerada, o sea, por el calor almacenado en dicha solución.

El método antes citado tiene dos inconvenientes; el primero se deriva del hecho que, como en la patente francesa nº 2.047,226 (figura 8), debido a la subdivisión de la solución, solo se utiliza el calor de una parte de dicha solución, lo que limite la eficacia térmica del método; el segundo inconveniente proviene de que no es suficiente en la mayoría de casos, la cantidad de CO₂ y/o H₂S desorbida bajo presión para las exigencias de la práctica industrial.

El presente invento, además de eliminar los dos inconvenientes citados, tiene la ventaja de ampliar el concepto inventivo de la patente principal a otras realizaciones que tienen una mayor extensión y conveniencia. Estas modalidades presentan la características común de que la solución agotada, en lugar de subdividirse en dos fracciones a la salida de absorbedor, se conduce sustancialmente en su totalidad a una de las dos columnas de regeneración previstas en la patente principal, en donde se regenera de forma incompleta y con menor suministro de calor; a continuación se conduce a la otra columna de regeneración en donde se completa la regeneración de dicha solución y se mejora hasta el valor requerido. Obviamente el presente invento comprende también otras modalidades en donde el calor que comporta el gas de elaboración en la etapa de absorción se utiliza en la etapa de regeneración.

Las modalidades antes citadas se representan

de forma general en las figuras 1 a 7 de los dibujos que se acompañan, en los que :

5. Fig. 1.- La solución agotada se suministra en su totalidad a la columna de regeneración principal a una presión superior en donde se regenera de forma incompleta a través de un suministro de calor externo y luego se expande con producción de vapor; a continuación se conduce a la columna de regeneración secundaria a una presión inferior, en donde se completa la regeneración por medio de dicho vapor previamente producido en la expansión. Esta modalidad es particularmente apta para producir alrededor del 90% de CO_2 bajo presión.
- 10.

15. Fig. 2.- Se representa la modalidad de la figura 1 de forma simplificada requiriendo una planta menos costosa. El calentamiento del agua que alimenta el rehervidor por contacto directo con el vapor producido en la expansión se preve como una alternativa posible.

Fig. 3.- Se aplica la modalidad de la figura 1 a un ciclo de dos etapas.

20. Fig. 4.- La solución agotada se conduce en su totalidad a la columna de regeneración secundaria a una presión inferior y luego se conduce, por bombeo, a la columna de regeneración principal a mayor presión. En la columna secundaria la solución se calienta y pre-regenera mediante el vapor producido por la expansión de la solución regenerada extraída de la columna principal. La regeneración de la solución se completa en la columna principal mediante suministro de calor del exterior.
25. Esta modalidad es apropiada para una absorción a baja

temperatura, con la ventaja de desorber H_2S sustancialmente en la columna secundaria.

5. Fig. 5.- La solución agotada se conduce, sustancialmente en su totalidad, a la columna principal a mayor presión. De esta columna se extraen a diferentes alturas dos o más fracciones de solución con un grado diferente de carbonación y se conducen directamente a diferentes alturas de la columna secundaria a presión inferior. El vapor que genera cada fracción de solución en la expansión de la columna secundaria se utiliza para regenerar las fracciones sobreyacentes a un mayor grado de regeneración. Esta modalidad es particularmente apropiada para los ciclos de dos etapas.

15. Fig. 6.- Se aplica la modalidad de la figura 5 de forma simplificada.

20. Fig. 7.- En esta figura se representa una modificación en donde el calor de la columna de regeneración principal se suministra a la columna secundaria en forma de un flujo de vapor extraído de la columna principal y conducido a la columna secundaria.

Las diversas modalidades ilustradas en las figuras antes citadas y constitutivas del presente invento se describen a continuación con detalle.

25. 1) En la modalidad de la figura 1 la solución agotada que ha de regenerarse se conduce a la cabeza de la columna principal P, cuya presión operativa es controlada según las condiciones expuestas en la patente principal y las previamente resumidas y aclaradas con mayor amplitud (gráfica de la figura 8).

- Debe recordarse que en la presente modalidad, así como en las que se describen a continuación, la diferencia de temperatura Tpu-Tps representa la cantidad de vapor generado por la expansión de la solución regenerada extraída de la columna principal P y que se utiliza
5. en la columna secundaria S. Esta diferencia Tpu-Tps comprende dos partes, o sea la diferencia Tpe-Tpu que representa la cantidad de calor, procedente del rehervidor, que se recupera según el método del presente invento; y
10. la diferencia Tpe-Tps que representa la cantidad de calor que suministra la etapa de absorción a la etapa de regeneración, consistiendo, como se sabe, por el calor de reacción y el calor contenido en la mezcla gaseosa que ha de purificarse, que se alimenta el absorbedor.
15. Por consiguiente, el operario tiene una gran posibilidad de elección y, aumentando convenientemente la presión en la columna principal, puede valerse de una cantidad en aumento de vapor a ser utilizado en la columna secundaria hasta el máximo previamente indicado.
20. La solución se regenera en dicha columna principal P de forma incompleta, o sea con menor cantidad de calor suministrado desde el exterior por medio del rehervidor R₁. A continuación se extrae la solución por medio del conducto "a" y se conduce a la cámara de expansión E. El vapor producido en dicha expansión es conducido al fondo de la columna secundaria I por medio del
25. conducto "b"; la solución, después de la expansión, se conduce por medio del conducto "c" a la cabeza de la columna I, en donde fluye en contracorriente con el vapor

antes citado, mejorando así y completando su regeneración hasta el punto pre-establecido en la planta. La solución se regenera también con el vapor producido en el rehervidor R2. Por último, la solución, por medio del conducto "d" y de la bomba N se conduce a la cabeza del absorbedor A, después de enfriarse adecuadamente en el refrigerador C.

5.

El vapor que sale de la columna secundaria se utiliza posteriormente según dos alternativas: según la primera alternativa se conduce al equipo para calentar por contacto directo el agua que alimenta la caldera, tal como se aprecia con mayor calidad en la figura 2; de otro modo, a base de la segunda alternativa, se conduce por medio del conducto "v" a la columna secundaria adicional S, tal como se indica en la figura 1, en donde se utiliza luego para regenerar una fracción de solución extraída, por medio del conducto "f", en el fondo de la sección superior Z de la columna principal.

10.

15.

Es conveniente que dicha fracción se extraiga del fondo de la sección superior Z de la columna, después de haber discurrido una cierta altura de la columna, y ello se debe a razones que se exponen más adelante en el párrafo 7 y, en cualquier caso, de modo que pueda liberar en este punto cierta cantidad de CO_2 y/o H_2S , aumentando así la cantidad de dichas impurezas desorbidas y hacer que puedan disponerse bajo presión; sin embargo, dicha fracción secundaria, aunque con menor eficacia, puede extraerse también de la solución agotada antes que la columna principal, tal como se ha indicado con la lí-

20.

25.

nea de trazos "y".

- Según se ha indicado en la patente francesa núm. 2.020,744, dicha fracción secundaria se extrae por medio del conducto "ic" y se recoge por la bomba Nc, una vez
5. calentada y pre-calentada con el vapor de expansión, y se conduce de nuevo a la columna de regeneración principal tal como se indica con línea de trazos en la figura 1 o, alternativamente, tal como se ha indicado y se prefiere en el presente invento, se conduce por medio del
10. conducto "e" a la columna I, en donde se mezcla con la solución procedente de la cámara de expansión E y justo con ésta se conduce de nuevo al absorbedor A.

- La cantidad de la fracción secundaria de solución distribuida a la columna S se controla de modo que
15. pueda regenerarse casi en la misma forma que la solución procedente del fondo de la columna P y de la cámara de expansión.

- Sin embargo, debe hacerse constar que el vapor alimentado en la columna S se contamina con pequeñas cantidades de CO_2 y/o H_2S desorbidas en la columna I, por lo
20. que el control de la fracción secundaria "s" debe calcularse cada vez, según los diversos casos de aplicación del presente invento, con particular referencia a cuanto sigue.

25. Cuando se considera conveniente se extrae la fracción regenerada "s" en el fondo de la columna S, y, en lugar de conducirse directamente a la cabeza de la columna secundaria I, puede conducirse directamente a la etapa de absorción; en este caso es conveniente prever

un absorbedor de dos etapas en lugar del absorbedor de una etapa considerado en la figura 1.

5: Debe observarse que la columna secundaria adicional S se situa normalmente sobre la columna secundaria I, formando una sola columna con ésta, pero en la figura 1, así como en las otras figuras, la columna S se ha representado, por motivos de mayor claridad, como independiente y separada de la columna I:

10. a) La mejora del grado de regeneración de la solución en la columna secundaria ha sido objeto de medidas y de investigaciones experimentales que se exponen en la Tabla I.

TABLA I

15.	Grado inicial de carbonación	Grado de carbonación final después del suministro de kg de vapor/m ³ de solución					
		20	30	40	60	80	100
	20 %	18 %	17,2 %	16,5 %	15,3 %	14,5 %	14 %
	30 %	26 %	24,5 %	23,2 %	21 %	18,8 %	17 %
	35 %	30 %	28 %	26 %	23,2 %	21 %	18,8 %
20.	40 %	33,5%	31 %	28,5 %	25 %	22,5 %	20 %

25. Las pruebas se han llevado a cabo con una solución de carbonato potásico activado por glicina, con una concentración de 250 g/l de K₂O y 50 g/l de glicina. En efecto, debe destacarse que la solución se regenera primero en la columna P y luego en la columna I por medio de dos cantidades separadas y diferentes de vapor, cuyos efectos regenerativos se han controlado experimentalmente de forma apropiada y también mediante cálculo. (p.10,

r.18: Grado de carbonación inicial; grado de carbonación final después del suministro de la cantidad citada a continuación de kg de vapor/m³ de solución).

5. De la tabla 1 puede verificarse que la mejora de la regeneración en la columna I es notable y conspícuo. Además, contra mayor es la regeneración de forma completa de las soluciones procedentes de la columna P más sensibles son las mejoras.

10. Por otra parte puede destacarse que, en la presente modalidad, así como en las que siguen, la parte prevalente de CO₂ y/o H₂S es desorbida en la columna principal bajo presión (en donde la solución, en los casos prácticos, penetra con un grado de carbonación igual a 70-85%) por lo que la presente modalidad tiene las ventajas, con respecto al método de la patente principal, de poder producir bajo presión, hasta el 80-95% del CO₂ y/o H₂S desorbido.

15. b) Además puede destacarse que, en la presente modalidad, así como en las que siguen, en numerosos casos prácticos el calor suministrado desde el exterior para el funcionamiento del ciclo depurativo es el contenido en el gas de elaboración.

20. Este gas discurre primero a través del rehervidor R₁ principal, dispuesto en el fondo de la columna de regeneración principal, de donde sale a una temperatura de alrededor de 135-145°C debido a que la presión ha aumentado en la columna principal la temperatura de ebullición de la solución; a continuación discurre a través del rehervidor secundario R₂ dispuesto en el fondo de la

25.

columna secundaria que opera a una presión inferior, en donde puede desprender su calor residual (hasta 115-125° C, que corresponde a alrededor del 10-20% del calor total liberado por el gas de elaboración).

5. Como alternativa, el gas de elaboración, después de haber discurrido a través del rehervidor R_1 puede conducirse a un elevado nivel de la columna principal P para liberar su calor por medio de un rehervidor o por medio de un calefactor (no representado en la figura 1)
10. a la solución que penetra en dicha columna, cuya solución tiene en el presente invento una temperatura inferior en cabeza que en el fondo.
- 2) En la figura 2 se ilustra una versión distinta y más apropiada de la modalidad del párrafo 1.
15. Se consideran también otros dispositivos mejorados.
- La columna de absorción se divide en dos zonas A_1 y A_2 ; con referencia a la patente francesa núm. 2.014,591, la zona superior A_1 se destina a la absorción química de las impurezas contenidas en la mezcla gaseosa que ha de purificarse o, por lo menos, de parte sustancial de éstas; la zona inferior A_2 está destinada, fundamentalmente, por el contrario a la absorción física del calor contenido en dicha mezcla gaseosa que ha de purificarse.
20. La solución conducida a la cabeza del absorbedor, mientras discurre por la zona A_1 aumenta sustancialmente su temperatura debido al calor de la reacción; se extrae en parte del fondo de la zona A_1 y se conduce, por medio del conducto "m" a la cabeza de la columna de regenera -
- 25.

ción principal; la parte restante de la solución sigue fluyendo en la zona inferior A_2 en donde absorbe el calor contenido en la mezcla gaseosa que ha de purificarse, se calienta de este modo y luego se conduce a un nivel intermedio de la columna de regeneración principal antes citado por medio del conducto "n".

5. Las ventajas de esta modalidad son fundamentalmente dos: la primera consiste en que la absorción química de las impurezas que han de eliminarse se efectúa a temperaturas que no son extremadamente elevadas, con ventajas conocidas; entre otras, la solución absorberá, sobre una base unitaria, un mayor volumen de impurezas; la segunda consiste en que se mejora la eficacia de la regeneración en la columna principal. En efecto, puede observarse que la solución agotada que ha de regenerarse, conducida en forma de dos fracciones subdivididas a dos alturas distintas de la columna, establece dos niveles de temperatura.

10. La recuperación de calor en la cabeza de la columna se verá facilitada por las temperaturas inferiores establecidas; la expansión de la solución conducida más caliente a una altura intermedia de la columna, favorece la regeneración de la solución sobreyacente.

15. Al igual que en la modalidad precedente ilustrada en la figura 1, la solución se regenerará con un menor suministro de calor, o sea, de forma incompleta; a continuación se conduce por medio del conducto "a" a la columna secundaria en donde su regeneración se completará por medio del vapor producido por la expansión de la

solución, según cuando se ha descrito con referencia a la figura 1. Luego se extrae la solución de la columna secundaria I y se conduce, por medio del conducto "d" y la bomba N, a la zona superior A_1 del absorbedor.

5. En este punto, en la modalidad ilustrada en la figura 2, se utilizan otros dos perfeccionamientos; el primero consiste, en el hecho de que la columna secundaria opera en equicorriente, o sea, la solución extraída de la columna principal se conduce y expande en la cabeza de la columna secundaria I; el vapor producido por la expansión fluye a lo largo de la columna en una corriente direccionalmente concomitante con la solución. Esto es posible por hecho de que la solución se ha regenerado previamente y, por consiguiente, la curva de las tensiones de vapor de la solución se vuelve muy llana; bajo estas condiciones las regeneraciones en contracorriente y en equicorriente no se diferencian mucho en el funcionamiento.

10. El segundo perfeccionamiento consiste en que se elimina el rehervidor secundario R2 (que en la figura 1 se encuentra en el fondo de la columna secundaria). En efecto, el calor relativo al intercambiador de calor secundario permanece en la mezcla gaseosa que ha de depurarse, el cual se conduce, por medio del conducto "z" a la zona A_2 del absorbedor, pero no interfiere con la absorción química en la zona A_1 debido a que es absorbido en la zona A_2 y se devuelve a la columna de regeneración principal sin ninguna pérdida.

15. c) Las aplicaciones prácticas de la modalidad ilustrada en la figura 2 se exponen, en lugar de en un ejemplo único,

en los diversos casos de aplicación que se resumen en la Tabla 2.

5. Se considera una planta para separar CO_2 de $151.000 \text{ m}^3\text{N/h}$ de una mezcla gaseosa al 18,25 % de CO_2 , a 28 atmósferas absolutas; por medio de una solución de carbonato potásico activada por glicina (250 g/l de K_2O ; 50 g/l de glicina).

10. Ejemplos similares pueden obtenerse con cualquier otro tipo de solución, incluyendo las soluciones de etanolamina.

En todos los casos antes indicados se consideró que la columna principal funcionaba a 2,1 atmósferas absolutas y a una temperatura de 127°C en el fondo.

15. Los suministros efectivos de calor externo expresado como kg de vapor/ m^3 de solución se indican en la primera fila 1) (1 kg de vapor = 540 Cal); el grado de carbonación de la solución extraída de la columna principal se indica en la segunda fila 2); el grado de carbonación de la solución extraída de la columna secundaria se indica en la tercera fila 3); el suministro de calor que hubiera sido necesario para obtener el grado de regeneración de la tercera fila a partir de una solución sometida a una regeneración normal se indica en la cuarta fila 4); el ahorro de calor obtenido se indica en la quinta fila 5); el consumo de calor/ m^3N de CO_2 se indica en la sexta fila 6); la fracción de CO_2 producida bajo presión se indica en la séptima fila 7); la temperatura de los vapores que salen de la columna secundaria y que se conducen al calentamiento del agua que alimenta
- 20.
- 25.

la caldera se indica en la octava fila 8) y, por último, la velocidad de flujo de la solución (las recogidas son de alrededor de 32-34 vol de CO₂/vol. de solución) se indica en la novena línea 9). (P. 15, r.5: economía = ahorro).

5.

TABLA 2

	1)	45	50	55	65	75	kg/m ³
	2)	32,6	31,5	30,2	28,2	26,5	% carbón
10.	3)	27,5	26,5	26	24,5	23,5	% carbón
	4)	69	75	79	90	103	kg/m ³
	5)	35 %	33,5%	30 %	28 %	27,5 %	% ahorro
	6)	765	845	930	1034	1193	Cal/Nm ³ CO ₂
	7)	90,3	91,2	92,44	93,5	93,85	%
15.	8)	97,1 ^o	97,3 ^o	97,4 ^o	97,6 ^o	97,7 ^o	°C
	9)	859	859	859	808	808	m ³ /h

A partir de los datos expuestos en la Tabla 2 puede apreciarse -fila 7- que la fracción de CO₂ desorbida bajo presión es notablemente siempre superior al 90%; que la modalidad permite regenerar la solución hasta casi su totalidad; con un suministro de calor efectivo, por ejemplo de 45-75 kg de vapor/m³ de solución -fila 1)-, se obtienen grados de regeneración correspondientes a suministros de calor de 69-103 kg de vapor/m³ de solución, respectivamente -fila 4). En el caso de la última columna (75 kg de vapor/m³ de solución) resulta posible el empleo de soluciones de etanolamina con una depuración casi completa.

20.

25.

- d) En la figura 2 se representa también otra ventaja del presente invento. Esta radica en que el vapor que sale de la columna secundaria por medio del conducto "v" es particularmente apropiado para el contacto directo
5. del calentamiento del agua que alimenta las calderas, que, como se sabe, en una gran parte de los casos, se conecta con las plantas de depuración de CO_2 y/o H_2S , plantas de regeneración y conversión, etc. En efecto, dicho vapor, además de tener una temperatura bastante
10. elevada (fila 8 de la tabla 2), presenta un elevado grado de pureza debido a que procede de la expansión de la solución regenerada en la columna principal, o sea, de una solución que se ha regenerado previamente y, por
15. tanto, altamente purificada con respecto a cualquier impureza gaseosa o volátil, tal como NH_3 , metilamina, HCN, compuestos orgánicos y aromáticos, etc., contenidos en la mezcla que ha de depurarse (cuyas impurezas, como se sabe, hacen difícil la utilización de los condensados que las originan).
20. Por consiguiente resulta claro que dicho vapor puede utilizarse convenientemente bajo las condiciones previas citadas, para calentar el agua que alimenta la caldera, mediante contacto directo entre dicho vapor y el agua que ha de calentarse.
25. En la figura 2 se representa uno de los dispositivos que puede utilizarse para el calentamiento de contacto directo antes citado (obviamente, pueden obtenerse también organizaciones similares en las otras modalidades del presente invento).

El vapor que sale de la columna secundaria I se pasa primero a través del separador D, que se destina a impedir los arrastres eventuales de la solución, y a continuación a través de la columna S, que está constituida por dos zonas superpuestas, cada una provista con material de contacto apropiado. En la zona inferior B el vapor sufre un enfriamiento, por medio del serpentín C (o por medio de otro equipo para la transmisión térmica), suficiente para condensarse en parte con el fin de satisfacer el equilibrio de agua del ciclo depurativo. Esta condensación impide pequeños arrastres de la solución y permite un importante lavado del vapor. Este último, ahora completamente exento de vestigios de líquido, se lleva en contacto, en la zona superior S, con el agua que ha de calentarse.

Esta se alimenta por la parte superior, mediante el conducto "l" y alcanza rápidamente una temperatura de 96-98°C. Por último se extrae por el fondo mediante el conducto "p" y se conduce a un desgasificador convencional que, como se sabe, está destinado a eliminar las impurezas de CO₂ y O₂. El exceso de vapor, junto con el CO₂ desorbido en la columna secundaria I, se descarga al exterior por medio del conducto "q".

3) Ahora se hace referencia a la figura 3 en donde se aplica el presente invento a un ciclo depurativo de dos etapas.

En esta modalidad la columna de regeneración principal, que opera a una presión superior, comprende dos etapas de regeneración, o sea una primera etapa P₁,

de cuyo fondo se extrae la fracción de solución llamada "semi-regenerada" y una segunda etapa P_2 de cuyo fondo se extrae la fracción de solución llamada "regenerada".

5. La columna secundaria comprende también dos zonas de regeneración, la superior I_1 y la inferior I_2 , respectivamente, tal como se indica en la figura 3.

La columna secundaria adicional S está constituida por una segunda etapa A_2 .

10. La fracción regenerada, extraída del fondo de la segunda etapa P_2 de la columna principal, se conduce a la cámara de expansión E_2 , en donde genera vapor que es conducido por medio del conducto " b_2 ", al fondo de la zona inferior I_2 de la columna secundaria, mientras que la solución, después de la expansión, se conduce por medio del conducto " c_2 " a la cabeza de la zona I_2 , en donde se regenera en contracorriente por el vapor admitido mediante el conducto " b_2 " y por el generado a través del rehervidor R_2 dispuesto en el fondo de la columna, y también por el vapor generado por la solución semi-regenerada en la cámara E_1 , tal como se expondrá más adelante.
- 15.
- 20.

25. La solución, totalmente regenerada de este modo, se extrae por medio del conducto " d_2 " y la bomba N_2 y se conduce a la cabeza del absorbedor A_2 , después de enfriarse adecuadamente en el refrigerador C_2 .

Para la fracción semi-regenerada se repite la misma operación. Esta última se extrae del fondo de la primera etapa de la columna principal y se conduce a la cámara de expansión E_1 , en donde genera vapor que se

- conduce, por medio del conducto "b₁", de nuevo a la base de la zona inferior I₂ de la columna secundaria, junto con el vapor generado en la cámara E₂. La fracción semi-regenerada se conduce, después de la expansión,
5. por medio del conducto "c₁" a la cabeza de la zona I₁, en donde se regenera en contracorriente con el vapor procedente de la zona de regeneración subyacente I₂, tal como se aprecia claramente en la figura 3. Por último se recoge la fracción semi-regenerada en el fondo de la
10. zona I₁, de donde se extrae, por medio del conducto "d₁" y de la homba N₁, y se conduce a la cabeza del absorbedor de primera etapa A₁, después que se ha enfriado eventualmente en el refrigerador C₁.

- El funcionamiento de la columna secundaria adicional es similar al referido para el ciclo depurativo de una etapa ilustrado en la figura 1 y descrito en el párrafo 1).
- 15.

- Con respecto a la repartición del calor del gas de elaboración entre el rehervidor R₁ y el rehervidor
20. R₂, es todavía válido cuanto se ha expuesto anteriormente en el párrafo 1b).

- Debe destacarse aquí, de forma fundamental, que la fracción semi-regenerada recibe, en la zona I₁ de la columna secundaria, una mejora muy importante del grado de regeneración. Esto depende de la abundancia de vapor procedente de la zona subyacente I₂ y también y básicamente de que la mejora del grado de regeneración, expuesto en la Tabla precedente, es tanto mayor cuanto más escasamente se han regenerado previamente las soluciones,
- 25.

como es el caso de la fracción semi-regenerada. Esto constituye una notable ventaja del ciclo de dos etapas en comparación con los ciclos de una etapa.

- 4) Con referencia a la figura 4, otra modalidad del presente invento se describe ahora la cual consiste en conducir, sustancialmente en su totalidad, la solución agitada que ha de regenerarse, primero en la columna secundaria 1 a una presión inferior, en donde se trata con el vapor producido por la expansión en la cámara E, de la solución regenerada extraída de la columna principal P; y a continuación se conduce, por medio de la bomba Nc y del conducto "i" a la columna principal antes citada P, en donde completa su regeneración por medio del calor externo suministrado por el rehervidor R₁. En dicha columna la presión se controla tal como se ha indicado en la patente principal, valiéndose del diagrama de la figura 8. La solución, después de haberse regenerado bajo presión en la columna P, se extrae por medio del conducto "a" y se conduce a la cámara de expansión E, en donde se expande produciendo vapor.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Este vapor se conduce a la columna secundaria I para recalentar y pre-regenerar la solución agotada procedente del absorbedor, tal como se ha indicado previamente. La solución, por el contrario, se conduce, por medio del conducto "c" y la bomba "N", al absorbedor, después de haberse enfriado convenientemente en el refrigerador C. Como se sabe la cantidad de vapor descargado al exterior por la cabeza de la columna principal es evidentemente inapreciable.

25.

La modalidad antes descrita es particularmente indicada en los casos en donde la absorción se efectúa a temperatura relativamente baja (40-90°C) y en los casos en donde la mezcla gaseosa que ha de purificarse contiene,

5. junto con el CO_2 , sensibles cantidades de H_2S . En efecto, esta modalidad presenta la ventaja de que casi la totalidad del H_2S eliminado se desorbe en la columna secundaria, por lo que dicho H_2S alcanza, en la salida de dicha columna, una elevada concentración que permite su fácil utilización en los conocidos hornos Claus.
10. e) En la presente modalidad son posibles dos alternativas según la preferencia de utilizar prevalentemente el vapor producido en la cámara de expansión E para calentar o para pre-regenerar la solución agotada conducida a la columna secundaria I.
- 15.

- En la primera alternativa la absorción se efectúa a una temperatura relativamente baja y de modo que la solución puede calentarse luego en la columna secundaria S por medio del vapor antes citado, por lo menos a 90-95°C. Existe la ventaja de eliminar parcial o totalmente el conocido intercambiador de calor entre la solución agotada y la solución regenerada existente en los ciclos depurativos de la técnica conocida hasta ahora.
- 20.

25. Por el contrario, en la segunda alternativa será conveniente desarrollar el plan de aplicación de la presente modalidad de modo que la solución se pre-regene tanto como sea posible en la columna I, o sea hasta que alcance un grado de carbonación que exceda el del

- punto crítico relacionado con la regeneración en la columna principal P. El significado del "punto crítico" antes citado, o sea el punto que determina la cantidad de calor que es necesario suministrar para obtener un
5. grado de regeneración pre-establecido, se aclara en la patente principal - párrafo 2). La presente modalidad aprovecha en este caso la observación de que, pre-regenerando la solución de modo que se exceda el punto crítico antes citado, se reduce notablemente la cantidad de calor necesario para obtener el grado de regeneración pre-establecido antes citado en la columna principal. En la
10. práctica, en el caso de la absorción de CO_2 , dicho resultado se obtiene cuando, en la solución pre-regenerada que sale de la columna secundaria, el álcali presente
15. como bicarbonato no excede del 20% del álcali presente como bicarbonato en la solución regenerada de la columna principal. Con el fin de aclararlo, ello significa que en relación al grado de carbonación de la solución que sale de la columna principal P de 10%, 20%, 30%, respectivamente,
20. el grado de carbonación de la solución pre-regenerada en la columna secundaria I no debe ser superior al 30%, 40% y 50%, respectivamente.

Según resultará más claro en el ejemplo 4, la presente modalidad hace posible obtener ambas ventajas

25. antes citadas, o sea, no solo eliminar el intercambiador de calor previamente citado, sino regenerar también la solución de mejor manera que la correspondiente al suministro actual de calor desde el exterior.

f) En muchos casos prácticos es preferible, con fre -

- cuencia, utilizar la presente modalidad para una disminución adicional del consumo de calor. En dichos casos la columna secundaria I, en la figura 4, se completa con la adición en el fondo de la columna secundaria adicional S. El vapor producido en la cámara E se conduce a la base de dicha columna adicional S (y ya no se conduce más al fondo de la columna secundaria I), correspondientemente, una parte de la solución pre-regenerada en la columna I se conduce, por medio del conducto "v", a la columna subyacente S y su cantidad se controla de modo que sale de la columna principal P.
- 5.
- 10.

Las soluciones igualmente regeneradas de este modo y extraídas respectivamente por medio de los conductos "c" y "b", se combinan y conducen al absorbedor A.

15.

- Debe hacerse constar que la modalidad ilustrada en la figura 4, puede modificarse y mejorarse, en adición a la anexión de la columna S, combinando éste con las modalidades y dispositivos aquí descritos e ilustrados en la figura 1 y figura 2 (ciclos de una etapa) y especialmente en la figura 3 y figura 5 (ciclos de dos etapas).
- 20.

- En todos los procedimientos antes citados es en efecto suficiente que la solución agotada se conduzca por completo a la columna S por medio del conducto "y", mostrado en línea de trazos, y después de haber recorrido dicha columna, se recoja parcialmente por la bomba Nc y el conducto "ic", representado con línea de trazos en los dibujos, y se conduzca de nuevo a la
- 25.

cabeza de la columna P (en este caso la zona superior de esta columna debe eliminarse).

g) Una mejora notable de la presente modalidad se logra con el empleo del eyector E_j, indicado con línea de trazos en la figura 4.

5.

Con referencia a la patente francesa núm.

2.020,586, la solución agotada que sale bajo presión del absorbedor, se conduce al citado eyector originando así una depresión que se aplica a la cámara E₁ llevada por la solución regenerada antes que ésta se conduzca al refrigerador C y al absorbedor A. Debido a la depresión se genera un flujo de vapor a partir de la solución; dicho vapor es aspirado por el eyector y se utiliza para calentar la solución agotada. La extracción de vapor se vé fuertemente facilitada por el hecho de que dicho vapor se condensa por la solución.

10.

15.

5) A continuación se describe otra modalidad del presente invento. Esta consiste en conducir la solución agotada que ha de regenerarse, prevalentemente en su totalidad, a la columna principal P, y extraer, a diferentes alturas de la columna principal y a presión superior, dos o más fracciones de solución de diferente grado de carbonación y suministrarlas a diferentes alturas de la columna secundaria con una presión inferior; el vapor que genera cada fracción al expanderse en dicha columna se utiliza para regenerar las fracciones s breyacentes a un grado superior de carbonación.

20.

25.

La figura 5 hace referencia a un ciclo de dos etapas que resulta el más apropiado para la presente

modalidad en donde, además del absorbedor y columna principal, también y fundamentalmente la columna secundaria es una columna de dos etapas.

- En la figura 5 la solución que ha de regenerarse se conduce a la columna principal P, en donde se controla la presión según cuanto se ha indicado precedentemente. La fracción llamada regenerada, procedente por medio del conducto "a₂" del fondo de la segunda etapa P₂ de la columna principal, se alimenta a la cabeza de la zona de regeneración I₂ de la columna secundaria y se regenera por el vapor generado por el rehervidor R₂ (en donde el gas de elaboración cede el calor que no pudo ceder en el rehervidor R₁ de la columna principal). La solución, mejorada así en su regeneración, se recoge por la bomba N₂, por medio del conducto "d₂" y se conduce a la cabeza de la segunda etapa A₂ del absorbedor, después de haberse enfriado en el refrigerador C₂.

- La fracción llamada semi-regenerada, procedente de la primera etapa P₁, por medio del conducto "a₁" se alimenta a la cabeza de la zona I₁ de la columna secundaria en donde se regenera por el vapor procedente de la zona subyacente I₂, o sea por el vapor producido por el rehervidor R₂ y por el producido por la fracción regenerada que se expande en éste. Luego se extrae por el fondo de la zona I₁ y se conduce por la bomba N₁, por medio del conducto "d₁", a la primera etapa A₁ del absorbedor, después de una eventual refrigeración en el refrigerador C₁. El vapor, después de haberse utilizado en la zona I₁, se conduce a la columna secundaria adi -

cional sobreyacente S en donde se utiliza para regenerar la fracción casi agotada de la solución secundaria, extraída de la zona superior de la columna principal P, por medio del conducto "f", según el procedimiento previamente descrito con referencia a la figura 3.

5.

Se aprecia que aumenta la eficacia térmica de la presente modalidad cuando aumenta el número de fracciones de solución extraídas de la columna principal y conducidas a la columna secundaria. En la práctica se sugiere la extracción de dos fracciones de solución para el ciclo de una etapa y tres fracciones para los ciclos de dos etapas. El ciclo de dos etapas se prefiere también por el hecho que además de ser inferior la cantidad de calor requerida por este ciclo, se le suma la reducción de calor que permite el presente invento.

10.

15.

6) La figura 6 ilustra una versión simplificada de la modalidad del ciclo de dos etapas descrita en el párrafo 5). La descripción de dicha versión puede abreviarse haciendo referencia a las figuras precedentes.

20.

Debe observarse en primer lugar que la fracción llamada regenerada de la solución extraída de la segunda etapa P_2 de la columna principal por medio del conducto "a₃" se conduce a la cámara de expansión E, en donde se expande con producción de vapor; a continuación se conduce al refrigerador C_2 y, por último, por medio de la bomba N_2 al absorbedor de segunda etapa A_2 . El vapor producido por la expansión se conduce desde la cámara E al fondo de la columna secundaria I.

25.

El rehervidor secundario R_2 (representado en

las figuras precedentes) ha sido eliminado; la mezcla gaseosa que sale (a 135-145°C) del rehervidor R_1 en el fondo de la columna principal, se conduce directamente al absorbedor A, en donde calienta la solución de absorción.

- 5.
- h) Por último, debe hacerse constar que la fracción llamada "semi-regenerada" extraída de la primera etapa P_1 de la columna principal, no se conduce a la cámara de expansión según el procedimiento ilustrado en la figura 3, sino que, en su lugar, se subdivide en dos partes, por medio de los conductos " a_1 " y " a_2 " que se alimentan directamente a la columna de regeneración secundaria I a diferentes alturas. Tal como se representa en la figura 6, la solución que se suministra a través del conducto " a_2 " se regenera con el vapor generado por la expansión de la solución suministrada a través del conducto " a_1 "; puede obtenerse una mayor eficacia subdividiendo la solución en un mayor número de fracciones. La eficacia de esta modalidad es ciertamente menor que la ofrecida por la modalidad ilustrada en la figura 3, o sea, con el empleo de la cámara de expansión, pero esta modalidad tiene la ventaja de ser notablemente sencilla.

- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- El método de expansión ilustrado en la figura 6 para la solución semi-regenerada de un ciclo de dos etapas, puede aplicarse obviamente también para otras fracciones y tipos de soluciones y también para los ciclos de una etapa.

7) Otra modalidad del presente invento se ilus -

- tra en la figura 7. Esta modalidad difiere de las precedentes debido a que la columna principal P libera parte de su calor a la columna secundaria S, por medio de un flujo de vapor extraído a una altura intermedia de dicha
5. columna principal y se suministra a una altura intermedia de dicha columna secundaria con el fin de regenerar la solución que fluye en ésta. Esta modalidad se utiliza también como una modificación de las modalidades precedentes en donde es deseable evitar que la solución pueda
10. alcanzar temperaturas excesivamente elevadas, por ejemplo temperaturas que no permita la composición química del material de llenado.

- Para un mejor entendimiento de cuanto se ha establecido previamente se ofrecen las observaciones que
15. siguen obtenidas de la aplicación industrial del presente invento.

- La solución procedente del absorbedor A y alimentada en caliente a la cabeza de la columna principal P, no obstante un apropiado control de la presión de la columna,
20. con mucha frecuencia tiene una temperatura ligeramente superior a la temperatura de ebullición correspondiente a su grado de carbonación. Por consiguiente, mientras fluye a lo largo de la columna principal, su temperatura tiende a decrecer y, en cualquier caso, no aumenta hasta
25. que se regenera la solución y alcanza un grado de carbonación cuya temperatura de ebullición corresponde a la temperatura actual de la solución.

Bajo estas condiciones, la desorción de CO_2 en la zona superior Z de la columna de regeneración se

produce con un consumo limitado de calor y se produce, prácticamente, con solo el calor de la reacción. Este es el motivo por el cual en el párrafo 1), con referencia a la figura 1, se alimenta la columna secundaria, por

5. medio del conducto "f", con una fracción de solución extraída de la columna principal después que la zona superior Z antes citada.

- La solución que fluye hacia abajo por la columna P, aumenta en temperatura y se regenera hasta que obtiene el punto de regeneración crítico, tal como se ha definido en la patente principal.

10.

El contenido de CO_2 en el vapor desorbente, que fué muy elevado en la cabeza de la columna, disminuye gradualmente hasta que se autoanula en el fondo de la columna, por consiguiente, la extracción de vapor de la columna principal puede producirse convenientemente solo antes del punto crítico de regeneración, cuando el vapor ya ha alcanzado su función regenerativa en correspondencia con el punto crítico antes citado.

15.

20. Por consiguiente, en la presente modalidad se sugiere que a una altura intermedia de la columna principal, o sea en la proximidad del punto crítico antes citado, fluya vapor en la cantidad que se considere necesaria para disminuir la temperatura de la solución en la columna; luego se conduce este vapor, por medio del conducto "g" a una altura intermedia de la columna secundaria y se utiliza para regenerar la solución que fluye en su interior.
- 25.

En la figura 7, así como en las figuras pre -

cedentes, se extrae la solución regenerada en la columna principal y se expande en la cámara E y el vapor resultante se conduce a la columna secundaria por medio del conducto "b". La solución regenerada en la columna secundaria y la solución expandida en la cámara E se recogen por la bomba N y se conducen al absorbedor A, después de la refrigeración apropiada en el refrigerador C.

5. Tal como se ha indicado anteriormente, esta modalidad puede utilizarse en la modalidad precedente siempre que se desee aumentar la cantidad de solución y la temperatura de la solución en la columna principal P. El vapor extraído de la columna principal se conduce a la columna secundaria o a la columna secundaria adicional, según sea el caso previsto.

10. 8) Además, el ciclo de dos etapas se mejora notablemente de conveniencia en virtud de que según el vapor producido por la expansión de las soluciones regeneradas extraídas de la columna principal y el calor proporcionado por el rehervidor secundario, por separado o conjuntamente, se utilizan primero para mejorar la regeneración de la fracción de solución regenerada destinada a conducirse a la cabeza de la segunda etapa del absorbedor y solo luego se utilizan para regenerar la solución destinada a la primera etapa del absorbedor.

15. 20. 25. 9) Otra particular aplicación del presente invento estriba en que donde el vapor generado por la expansión de las soluciones extraídas de la columna principal (y, en cualquier caso, el calor en éstas contenido) se utiliza para desorber el CO_2 y/o el H_2S de las solucio-

- nes de absorción que circulan en otra planta de depuración distinta para CO_2 , H_2S y otras impurezas. Otros esquemas de utilización son aquellos en donde el vapor antes referido se utiliza fuera de la planta de depuración de donde procede como, por ejemplo, la utilización de dicho vapor en una planta de conversión para monóxido de carbono CO que opera a baja presión, o en una planta de reformación o cracking para metano u otros hidrocarburos, que operan a baja presión. Estos esquemas, no previstos en la patente principal, quedan abarcados por esta en la medida que le afecta, en cualquier caso con la utilización del calor que permite recuperar el nuevo método de regeneración objeto del presente invento.
- 5.
- 10.

- Por último, el presente invento considerará también las mejoras, ya sugeridas en la patente principal, relativas a la aplicación de vacío o del tratamiento con gases inertes a las soluciones que proceden de la columna principal y tratados en la columna secundaria o en la columna secundaria adicional.
- 15.

- Por último, debe hacerse constar que las modalidades descritas en el presente invento pueden mejorarse, de modo análogo al método descrito en la patente principal, con el empleo del procedimiento descrito en la patente francesa núm. 2.014,591 que consiste en establecer dos zonas en la columna de absorción, o sea una zona superior destinada para la absorción química del CO_2 y/o H_2S y otras impurezas o de una parte importante de estos, y una zona inferior destinada para la absorción física del calor contenido en la mezcla gaseosa que ha
- 20.
- 25.

de depurarse (dicha zona inferior puede constituir una unidad única con la zona superior o puede ser independiente y separada de ésta); extraer una fracción (refrigeradores) de la solución de absorción de la zona superior y conducir la a la columna de regeneración secundaria; extraer la fracción restante (calefactora) de la solución de la zona inferior del absorbedor y conducir la a la columna de regeneración principal.

De este modo la absorción química en la zona superior del absorbedor se obtiene a temperatura relativamente reducida, mejorando así la eficacia de absorción y también la recogida de la solución de absorción. Al propio tiempo, el calor contenido en la mezcla gaseosa que ha de depurarse se concentra en la solución extraída de la zona inferior del absorbedor y se utiliza de forma más completa en la columna de regeneración según el concepto básico del presente invento.

La modalidad ilustrada en la figura 2 se ilustra adicionalmente por medio de los cinco ejemplos resumidos en la Tabla 1.

El presente invento se ilustrará ahora por medio de algunos ejemplos para los que se ha considerado apropiado tomar en consideración la misma capacidad (151.000 m³ N/h), la misma presión operativa (28 atmósferas absolutas) y el mismo contenido inicial de CO₂ (18 %) y por último el mismo suministro de calor (720-740 Cal/m³N de CO₂). Este último valor podría también disminuirse considerablemente (hasta 550-580 Cal/m³N de CO₂), pero se ha fijado a 720-740 debido a que representa

un consumo de calor que, en la práctica, supone que se requiere cierto calor adicional para otros fines, como el de precalentar el agua de alimentación a la caldera.

- Bajo la paridad de condiciones antes citadas,
5. los diferentes ejemplos muestran la mejora del grado de regeneración de las soluciones obtenibles en las diversas alternativas del presente invento.

- Los ejemplos que siguen hacen referencia a una solución de carbonato potásico que contiene 250 g/l de K_2O y 50 g/l de glicina.
- 10.

EJEMPLO 1

- En un ciclo depurativo de una etapa, tal como se representa en la figura 1, el gas de elaboración ($151.000 \text{ m}^3\text{N/h}$; 28 atmósferas absolutas; 18% de CO_2) se conduce a 166°C al primer rehervidor -en la columna principal- en donde cede $13.900,000 \text{ cal/h}$; sale a 141°C y entra en el segundo rehervidor -de la columna secundaria- en donde cede $6.100,000 \text{ Cal/h}$; sale a 120°C y penetra a dicha temperatura en el absorbedor. De dicho absorbedor la solución sale a 108°C . La velocidad de flujo es $1040 \text{ m}^3/\text{h}$ de una solución de 250 g/l de K_2O y 50 g/l de glicina, que se conduce a la columna de regeneración principal y luego de recorrer una corta porción de la columna se divide en una fracción de $572 \text{ m}^3/\text{h}$ que sigue fluyendo hacia abajo de la columna (fracción principal) y una fracción de $468 \text{ m}^3/\text{h}$ que se conduce a la columna secundaria adicional (fracción secundaria).
- 15.
- 20.
- 25.

La presión en la columna principal se establece a 1,53 atmósferas absolutas en la cabeza, de modo que,

en correspondencia de la temperatura de la solución de 108°C, la cantidad de vapor que acompaña el CO₂ y/o el H₂S como vapor de expansión y también como vapor de destilación, se reduce a 0,6 kg de H₂O/m³N de CO₂.

5. Según se conoce por la patente principal, la solución en el fondo de la columna principal tiene una temperatura de 117,5°C (presión de 1,70 atmósferas absolutas) y un grado de carbonación del 33%. La solución se expande en la cámara de expansión hasta alrededor de
10. 1 atmósfera absoluta, se enfría a 108°C y genera 9,350 kg de vapor/hora; luego se conduce a la columna secundaria en donde se regenera por el vapor procedente de la cámara de expansión y el vapor procedente del rehervidor secundario (11.300 kg/h), en conjunto 20.650 kg/h.
15. La fracción secundaria agotada, procedente de la parte superior de la columna principal a una velocidad de 468 m³/h, se subdivide en dos partes admitidas a diferentes alturas de la columna secundaria adicional (de modo que la parte superior se trata con el vapor generado por la expansión de la parte inferior), en donde se
20. trata con el vapor procedente de la columna secundaria y a continuación se conduce a la columna secundaria.
25. La fracción secundaria se regenera en el fondo de la columna secundaria adicional a un grado del 35,5 % de regeneración; la fracción principal combinada y la fracción secundaria tienen un grado de regeneración del 29% en el fondo de la columna secundaria.

En resumen, el grado de regeneración de la fracción principal se mejora del 33% al 29%. La fracción

secundaria se regenera también según el mismo valor.

EJEMPLO 2

5. Este ejemplo es similar al precedente, con la diferencia, no obstante, de que se elimina el rehervidor secundario y se substituye por un calefactor en la cabeza de la columna principal.

Las condiciones térmicas se modifican como sigue:

10. El gas de elaboración penetra en el rehervidor primario a 165°C liberando 15.675,000 Cal/h; sale a 136°C y penetra en el calefactor antes citado en donde libera 4.200,000 Cal/h, calentando la fracción principal de 108°C en la salida del absorbedor, hasta 115°C. La solución se divide en una fracción principal de 645 m³/h y
15. una fracción secundaria de 395 m³/h.

La presión en la columna principal se fija a 1,90 atmósferas absolutas en la cabeza y 2,05 atmósferas absolutas en el fondo, en donde la temperatura de ebullición es de 124,5°C.

20. El vapor se genera por expansión de la fracción regenerada a una velocidad de 18,630 kg/h. El grado de regeneración de la fracción principal de la salida de la columna principal es del 33%. El grado de regeneración de la fracción principal combinada y la fracción secundaria
25. en la salida de la columna secundaria es del 30%. El de la fracción secundaria en la salida de la columna secundaria adicional es del 35,5 %.

EJEMPLO 3

En un ciclo depurativo de dos etapas, tal como

se representa en la figura 3, el gas de elaboración (151.000 m³N/h; 28 atmósferas absolutas; 18 % de CO₂) penetra a 166°C en el primer rehervidor en donde cede 13.900.000 cal/h, sale de 141°C y penetra en el rehervidor secundario, en donde cede 6.100.000 cal/h. Sale a 120°C y penetra a dicha temperatura de la primera etapa del absorbedor. De dicho absorbedor sale a 108°C; la velocidad de flujo es de 1040 m³/h de una solución de 250 g/l de K₂O y 50 g/l de glicina. La solución se conduce a la columna principal y después de recorrer una corta porción de dicha columna, se divide en una fracción principal (572 m³/h) y una fracción secundaria (468 m³/h).

La presión se establece a 1,55 atmósferas absolutas en la cabeza de dicha columna y de este modo, como en el ejemplo 1, la cantidad de vapor de expansión y destilación se reduce a 0,6 kg de vapor/m³N de CO₂.

La fracción regenerada de la solución en el fondo de la segunda etapa de la columna principal tiene una temperatura de 119°C, una velocidad de flujo de 260 m³/h y un grado de regeneración de 23,5 %. Se expande en su cámara de expansión, se enfría hasta 108°C y genera 4,937 kg de vapor/hora.

La fracción semi-regenerada de la solución, en el fondo de la primera etapa de la columna principal tiene una temperatura de 116,2°C, una velocidad de flujo de 312 m³/h y un grado de regeneración del 40,9 %. Se expande en su cámara de expansión, se enfría hasta 108°C y produce 4,417 kg de vapor por hora.

Además se produce por el segundo rehervidor una

cantidad ulterior de vapor igual a 11.296 kg/h.

Las tres cantidades antes citadas de vapor (un total de 20.650 kg/h) se desplazan a lo largo de la zona inferior de la columna secundaria, regenerando la fracción regenerada y, a continuación, la zona superior de la columna antes citada y por último la columna secundaria adicional, regenerando, tal como se representa en la figura 3, la fracción semi-regenerada y la fracción secundaria.

- 5.
10. Los grados de regeneración son los siguientes: fracción regenerada en la salida de la segunda etapa de columna principal: 23,5%; fracción regenerada de la salida de la columna secundaria: 16%; fracción semi-regenerada en la salida de la primera etapa de columna principal: 40,9 %; fracción secundaria en la salida de la columna secundaria adicional: 37%; fracción semi-regenerada y fracción secundaria combinadas en el fondo de la zona superior de la columna secundaria: 31,5 %.
- 15.

20. En resumen, además de una notable reducción del suministro de calor en el ejemplo presente, se obtiene una notable mejora del grado de regeneración de las soluciones (especialmente la semi-regenerada). Esto significa una mejor depuración del gas en la salida de absorción y/o una sensible reducción del tamaño del equipo de absorción.
- 25.

EJEMPLO 4

Este ejemplo difiere de los precedentes por el hecho de que la fracción secundaria agotada, que en dichos ejemplos, después de discurrir por la columna secundaria

adicional se conduce a la columna secundaria, se recoge por el contrario mediante una bomba y se vuelve a conducir a la cabeza de la columna principal (en lugar de conducirse a la columna secundaria).

5. Este ejemplo se refiere a un ciclo depurativo de una etapa, en donde el absorbedor opera a bajas temperaturas (63-82,5°C) y en donde el presente invento permite eliminar el intercambiador de calor usual entre la solución regenerada y la solución agotada.

10. Con referencia a la figura 1, el gas de elaboración (151.000 m³N/h; 28 atmósferas absolutas; 18% de CO₂) se conduce a 181,5°C en el rehervidor primario de la columna principal, en donde libera 32.800.000 Cal/h; sale a 136°C y penetra en el segundo rehervidor de la columna secundaria en donde libera 4.200.000 Cal/h y sale a 120°C; a continuación se conduce a la columna de absorción.

15. De dicha columna se extraen 845 m³/h de solución agotada a la temperatura de 82,5°C y se conducen a la columna secundaria adicional en donde se calientan y pre-regeneran por el vapor procedente de la columna secundaria. Se recoge la solución por una bomba del fondo de la columna secundaria adicional y se conduce a la cabeza de la columna principal; su temperatura es de alrededor de 100°C.

20. La presión en dicha columna se establece a 1,85 atmósferas absolutas y en el fondo de la columna la solución tiene una temperatura de 121°C y un grado de carbonación del 27%. A continuación se expande en su cámara de expansión, enfriándose así a 108°C y generando 17,400 kg

- de vapor por hora que se suministran al fondo de la columna secundaria. En el rehervidor secundario, en el fondo de dicha columna, se generan 7,780 kg de vapor/hora, que junto con los procedentes de la expansión, completan la regeneración de la solución hasta un grado de carbonación del 22,5 %.
- 5.

- A continuación se enfría la solución hasta unos 63°C y se conduce al absorbedor de donde sale a 82,5°C, se calienta a dicha temperatura por el calor de la reacción y por el liberado por el gas caliente (120°C):
- 10.

- En el presente ejemplo se ha eliminado el intercambiador de calor entre la solución agotada y la regenerada; el suministro de calor es el usual con respecto a la carga unitaria de 32 vol. de CO₂/vol. de solución y con la técnica de la patente principal se obtendría un grado de regeneración correspondiente a un suministro de calor de 37.800 Cal/m³ de solución. Con el presente invento se obtiene la ventaja adicional de que se mejora el grado de regeneración ulteriormente hasta 22,5 %.
- 15.

- Al igual que en los ejemplos precedentes se utiliza una solución de 250 g/l de K₂O y 50 g/l de glicina.
- 20.

- Cuando se utiliza el eyector E_j, como en la figura 4, el calor recuperado de la solución regenerada (a 108°C) por medio de dicho eyector, permite la absorción a una temperatura todavía inferior; la temperatura de la solución agotada procedente del absorbedor, en lugar de 82,5°C puede decrecer hasta 65-70°C.
- 25.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 70464-A/74 del 28 de noviembre de 1974.

5. 1.- Mejoras en el objeto de la patente principal nº 423.374 por procedimiento para regenerar soluciones absorbentes en especial para eliminar y recuperar impurezas gaseosas tales como CO_2 , H_2S , HCN , SO_2 de una mezcla gaseosa que las contiene, que comprende una etapa de absorción efectuada a una temperatura comprendida entre 40° y 135°C , en donde dicha mezcla gaseosa se pone en contacto con una solución absorbente alcalina elegida del grupo constituido por soluciones de carbonato alcalinometálico, simple o activado con la adición de glicina u otros aminoácidos, con la adición de etanolaminas, con la adición de As_2O_3 , soluciones de aminoácido, soluciones de etanolamina, soluciones de fosfatos de metal alcalino, sulfitos y bisulfitos y boratos y una etapa de regeneración en donde la solución absorbente agotada se regenera mediante destilación de vapor y expulsión de las impurezas previamente absorbidas, comprendiendo dicha etapa de absorción dos columnas, una columna principal y una columna secundaria respectivamente, operando la columna principal a una presión superior y por medio de un suministro de calor externo, operando la columna secundaria a una presión inferior y sustancialmente por medio del vapor obtenido por expansión de la solución regenerada en la columna principal y en donde la presión de la columna
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- principal es controlada de modo que se recupere el exceso de vapor que genera , según la patente principal, caracterizadas porque la solución agotada que ha de regenerarse se conduce, sustancialmente en su totalidad, primero
5. a una de las dos columnas de regeneración antes citadas en donde se regenera de forma incompleta y luego se conduce a la otra columna en donde se completa su regeneración.
- 2.- Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque la presión de la columna de regeneración principal se controla de modo que se establezca, entre la parte superior y el fondo de dicha columna, una diferencia de temperatura de 10-45°C, dependiendo de la cantidad de calor suministrada a dicha columna desde el exterior.
10. 3.- Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la presión de la columna de regeneración principal se controla de modo que el vapor que sale por su cabeza no es superior, en exceso, a
15. 1,5 + 3 veces con respecto a la cantidad correspondiente a las condiciones de equilibrio que prevalecen en la cabeza de dicha columna.
20. 4.- Mejoras, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque:
25. a) la solución agotada que ha de regenerarse se conduce, sustancialmente en su totalidad, a la columna principal y se regenera en ella de forma incompleta;
- b) la solución se conduce, subsiguientemente, a una cámara de expansión y se expande en ésta con producción

de vapor;

- c) se conduce la solución, después de la expansión, a la cabeza de la columna secundaria y el vapor producido por expansión se conduce al fondo de dicha columna secundaria con lo que se acompleta la regeneración de la solución en dicha columna secundaria;
- 5. d) se extrae la solución así regenerada de dicha columna secundaria y se suministra a la etapa de absorción;
- e) el vapor que sale de la columna secundaria se descarga al exterior del ciclo depurativo, junto con las impurezas desorbidas por éste.
- 10.

5.- Mejoras, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizadas porque:

- a) la etapa de regeneración, además de la columna principal y la columna secundaria comprende también otra columna secundaria adicional;
- 15. b) el vapor que sale de la columna secundaria se conduce a dicha columna secundaria adicional;
- c) se extrae una fracción de solución de la zona superior de la columna principal, se conduce a la columna secundaria adicional y se regenera en ésta mediante dicho vapor de b) que sale de la columna secundaria;
- 20. d) la cantidad de dicha fracción de solución de c) se controla de modo que se regenere ésta al grado de regeneración de la solución que sale del fondo de la columna principal;
- 25. e) se combina dicha fracción de solución de c) y la solución que sale del fondo de la columna principal y se regeneran conjuntamente en la columna secundaria, de

donde se extraen y se conducen a la etapa de absorción.

6.- Mejoras, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque:

5. a) el ciclo depurativo es un ciclo de dos etapas y comprende una columna de absorción de dos etapas, una columna de regeneración principal de dos etapas y una columna de regeneración secundaria de dos etapas;
10. b) se conduce la solución agotada que ha de regenerarse, sustancialmente en su totalidad, a la columna de regeneración principal; se extrae de la primera etapa de dicha columna una fracción de solución; se expande esta fracción en una cámara de expansión con producción de vapor; se conduce luego a la primera etapa de la columna de regeneración secundaria, de la que se extrae y conduce a la primera etapa de la columna de absorción;
15. c) se extrae de la segunda etapa de dicha columna la fracción restante de la solución conducida a la columna de regeneración principal, se expande en otra cámara de expansión con producción de vapor y luego se conduce a la segunda etapa de la columna de regeneración secundaria, de donde se extrae y se conduce a la segunda etapa de la columna de absorción;
20. d) se conducen los vapores producidos en las dos cámaras de expansión de b) y c) al fondo de la columna de regeneración secundaria; éstos discurren por las dos etapas de dicha columna y por último se descargan al exterior del ciclo depurativo.
- 25.

7.- Mejoras, de conformidad con la reivindicación 6, caracterizadas porque :

- a) la etapa de regeneración, además de la columna principal de dos etapas y la columna secundaria de dos etapas, comprende también otra columna secundaria adicional de una etapa;
5. b) el vapor que sale de la cabeza de la columna secundaria se conduce a la columna secundaria adicional;
- c) se extrae una fracción de solución de la parte superior de la primera etapa de la columna principal, se conduce a la columna secundaria adicional y se regenera en ésta con dicho vapor de b) que sale de la columna secundaria;
10. d) la cantidad de dicha fracción de solución de c) se controla de forma que regenere ésta con el grado de regeneración de la solución que sale del fondo de la primera etapa de la columna de regeneración principal;
15. e) se combina la fracción de la solución de c) y la solución que sale de la primera etapa de la columna principal y se regeneran conjuntamente en la primera etapa de la columna secundaria, de la que se extraen y conducen conjuntamente a la primera etapa de la columna de absorción.
- 20.

8.- Mejoras, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque:

25. a) se conduce la solución agotada que ha de regenerarse, sustancialmente en su totalidad, a la columna de regeneración secundaria y se calienta y pre-regenera en ésta;
- b) se conduce luego dicha solución por bombeo a la columna de regeneración principal en donde se completa

la regeneración por medio de calor externo;

- c) se conduce la solución de b), después de la regeneración, a una cámara de expansión en donde se expande a la presión de la columna secundaria, produciendo así vapor;
5. d) se conduce el vapor producido por dicha expansión a la columna secundaria y se pone en contacto con la solución de a);
- e) se conduce a la etapa de absorción la solución después de haberse regenerado en b) y expandido en c).
10. 9.- Mejoras, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizadas porque:
- a) la etapa de regeneración, además de la columna principal y la columna secundaria, comprende otra columna secundaria adicional;
15. b) el vapor producido por la expansión de la solución regenerada extraída de la columna principal se conduce primero a la columna secundaria adicional y luego, en serie, a la columna secundaria;
20. c) la solución agotada que ha de regenerarse, conducida sustancialmente en su totalidad a la columna de regeneración secundaria, se extrae de ésta y se divide en dos fracciones, de las que, la primera se conduce por bombeo a la columna principal y la segunda se conduce a
25. la columna secundaria adicional y se regenera en ésta por medio del vapor de b);
- d) la cantidad de la fracción de solución, que es conducida de la columna secundaria a la columna secundaria adicional, se controla de forma que regenere ésta

al grado de regeneración de la solución que sale del fondo de la columna principal;

- e) la solución regenerada extraída de la columna secundaria adicional y la solución regenerada extraída de la columna principal se combinan y conducen a la columna de absorción.
- 5.

10.- Mejoras, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque:

- a) la solución agotada que ha de regenerarse se conduce sustancialmente en su totalidad a la columna de regeneración principal operando con el calor externo y se regenera en ésta de forma incompleta;
- 10.

- b) se extraen por lo menos dos fracciones con distintos grados de carbonación a diferentes alturas de dicha columna principal;
- 15.

- c) dichas fracciones de solución se suministran a distintas alturas de la columna secundaria y se expanden en ésta con producción de vapor; el vapor así producido se utiliza para regenerar las fracciones de solución superpuestas introducidas a alturas superiores y que tienen un grado superior de carbonación;
- 20.

- d) las fracciones de solución completamente regeneradas de este modo en la columna secundaria se extraen de ésta y se conducen a la columna de absorción.

25. 11.- Mejoras, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 y 10, caracterizadas porque:

- a) la columna de absorción es una columna de dos etapas; la columna de regeneración está equipada para la ex-

tracción de, por lo menos, tres fracciones de solución a diferentes alturas; la columna de regeneración secundaria comprende dos etapas, una etapa inferior y una etapa superior, respectivamente;

5. b) la solución agotada que ha de regenerarse se conduce sustancialmente en su totalidad a la columna principal;
- c) por lo menos tres fracciones de solución con diferentes grados de carbonación se extraen a distintas alturas de dicha columna principal;
10. d) una fracción de solución se extrae del fondo de la columna principal y se conduce a la etapa inferior de la columna secundaria en donde se expande, produciendo vapor, completa su regeneración y se extrae de dicha etapa inferior y se conduce a la cabeza de dicha segunda etapa de la columna de absorción; el vapor producido por la expansión antes citada y que sale de dicha etapa inferior se conduce a la etapa superior de la columna secundaria;
15. e) las otras fracciones de la solución se extraen a alturas intermedias de la etapa superior de la columna secundaria de regeneración y se expanden con producción de vapor, introduciéndose dicho vapor regenerativo de las fracciones de solución a nivel superior, junto con el vapor procedente de la etapa inferior de la columna secundaria;
20. f) la fracción de la solución de e), con regeneración mejorada en dicha etapa superior de la columna secundaria, se extrae luego de dicha columna y se conduce a la
- 25.

primera etapa de la columna de absorción.

5. 12.- Mejoras, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizadas porque la solución agotada procedente de la etapa de absorción se conduce sustancialmente en su totalidad a la columna secundaria adicional y, después de desplazarse por dicha columna, se recoge por bombeo y se conduce a la cabeza de la columna de regeneración principal.

10. 13.- Mejoras, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 4, 5, 6, 7, 10 y 11, caracterizadas porque las fracciones de solución extraídas de la columna de regeneración principal se conducen directamente a la columna secundaria, subdivididas en, por lo menos, dos subfracciones introducidas a diferentes alturas de dicha columna secundaria.

15. 14.- Mejoras, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 4, 5, 6, 7, 10 y 11, caracterizadas porque :

20. a) la columna de absorción comprende dos zonas, una zona superior y una zona inferior respectivamente; la zona superior está destinada a la absorción química de una parte prácticamente total del CO_2 y/o H_2S y otras impurezas; la zona inferior está destinada a la absorción física del calor contenido en la mezcla gaseosa que ha de purificarse;

25. b) una parte de la solución de absorción alimentada a la columna de absorción se extrae del fondo de dicha zona de absorción superior y se conduce a la columna de regeneración secundaria;

c) la parte restante de la solución de absorción se extrae del fondo de dicha zona inferior para la absorción física del calor y se conduce a la columna de regeneración principal.

5. 15.- Mejoras, de conformidad con la reivindicación 14, caracterizadas porque la parte de la solución extraída de la zona superior de absorción química se conduce a la cabeza de la columna de regeneración principal; la parte de la solución extraída de dicha
10. zona inferior de absorción física se suministra a una altura intermedia de la misma columna de regeneración principal.
15. 16.- Mejoras, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 6, 7, 11, 13, 14 y 15, caracterizadas porque el ciclo depurativo es un ciclo de dos etapas y porque el vapor producido por la expansión de las soluciones regeneradas extraídas de la columna principal se utiliza, primero, para completar la regeneración de la fracción de solución que ha de conducirse a
20. la segunda etapa del absorbedor y subsiguientemente para regenerar la fracción de solución que ha de conducirse a la primera etapa del absorbedor.
25. 17.- Mejoras, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 6, 7, 11, 13, 14 y 15, caracterizadas porque el ciclo depurativo es un ciclo de dos etapas y porque el vapor procedente del intercambiador de calor se utiliza, primero, para completar la regeneración de la fracción de la solución que ha de conducirse a la segunda etapa del absorbedor y subsiguientemente

para regenerar la fracción de solución que ha de conducirse a la primera etapa del absorbedor.

5. 18.- Mejoras, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 17, caracterizadas porque el vapor que sale de la cabeza de la columna de regeneración secundaria se pone en contacto directo con el agua que alimenta el intercambiador de calor, condensando y calentando dicha agua.

10. 19.- Mejoras, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 17, caracterizadas porque se extrae un flujo de vapor de la columna de regeneración principal a una altura intermedia y se suministra a una altura intermedia de la columna de regeneración secundaria.

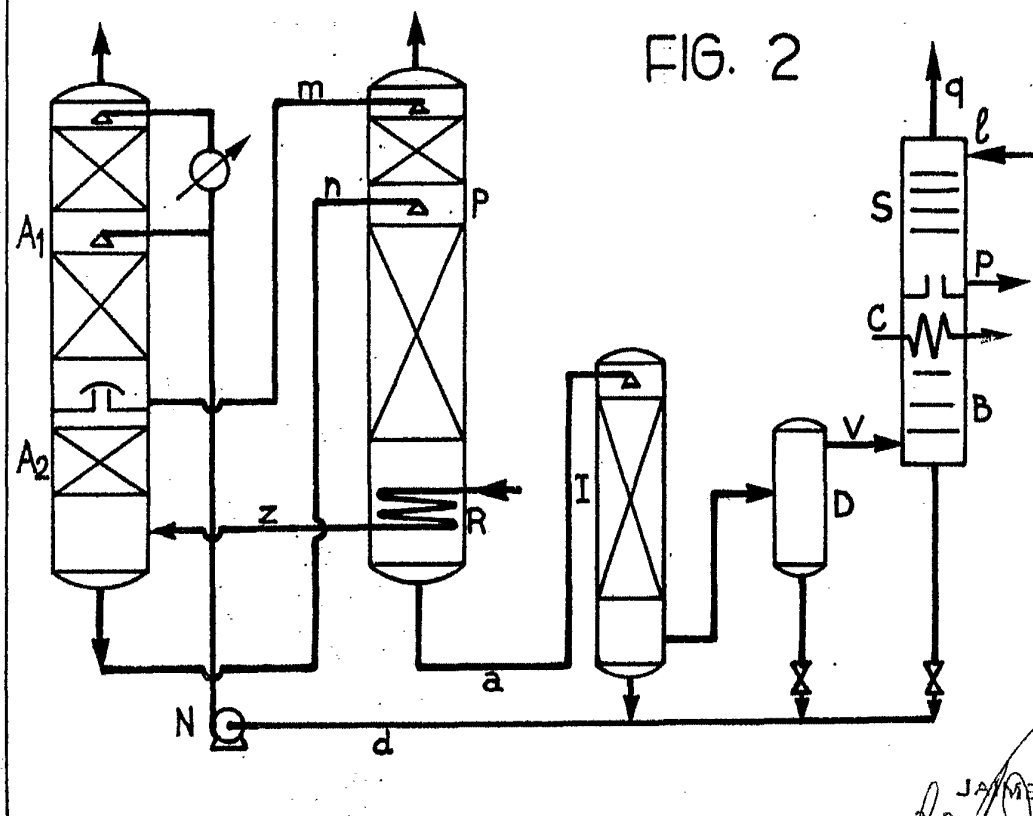
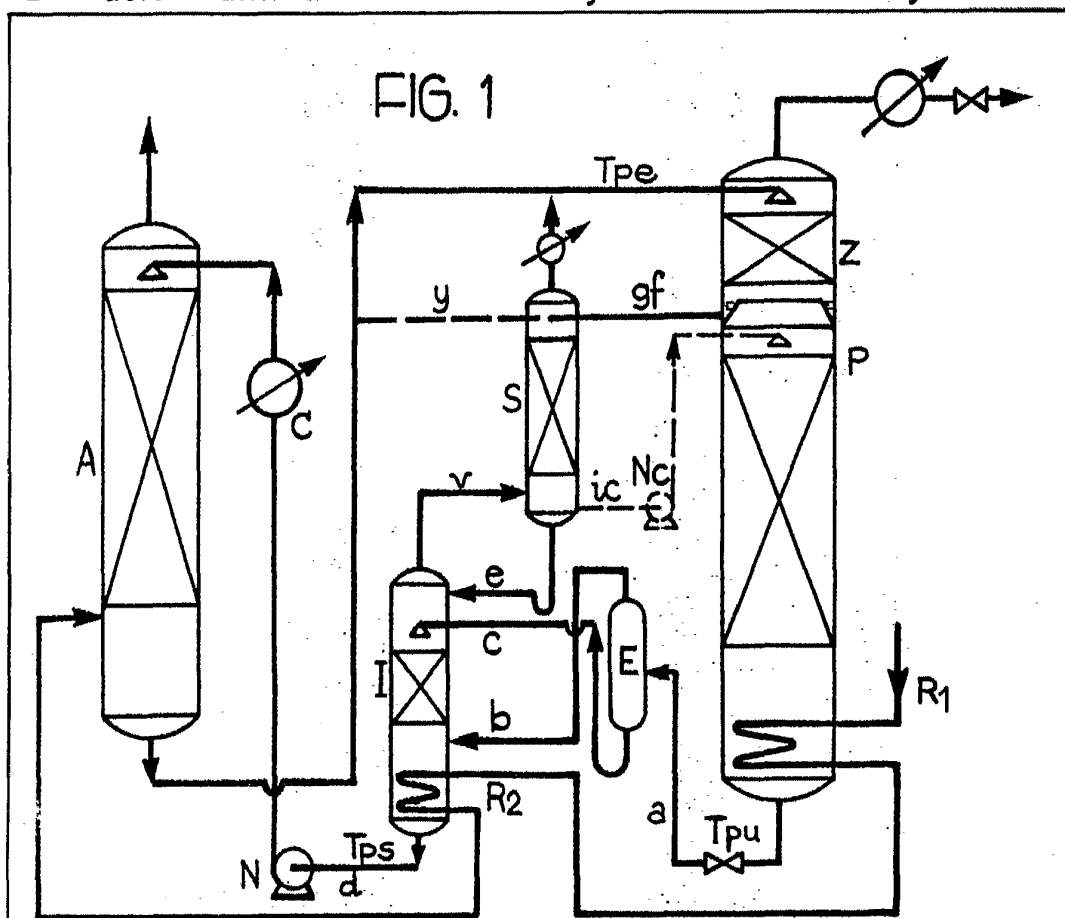
15. 20.- Mejoras en el objeto de la patente principal núm. 423.274 por procedimiento para regenerar soluciones absorbentes.

20. Según se describe y reivindica en el presente certificado de adición, que consta de 54 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañado de los dibujos correspondientes.

Madrid, a 26 Noviembre de 1975

p.a.

JAIMESERN
P. D.
Firmado: JOSE L. MORÁ



JAYME ISERN
Madrid, a 26 NOV. 1975
p.a.
Elaborado por JOSE L. MOR...

FIG. 5

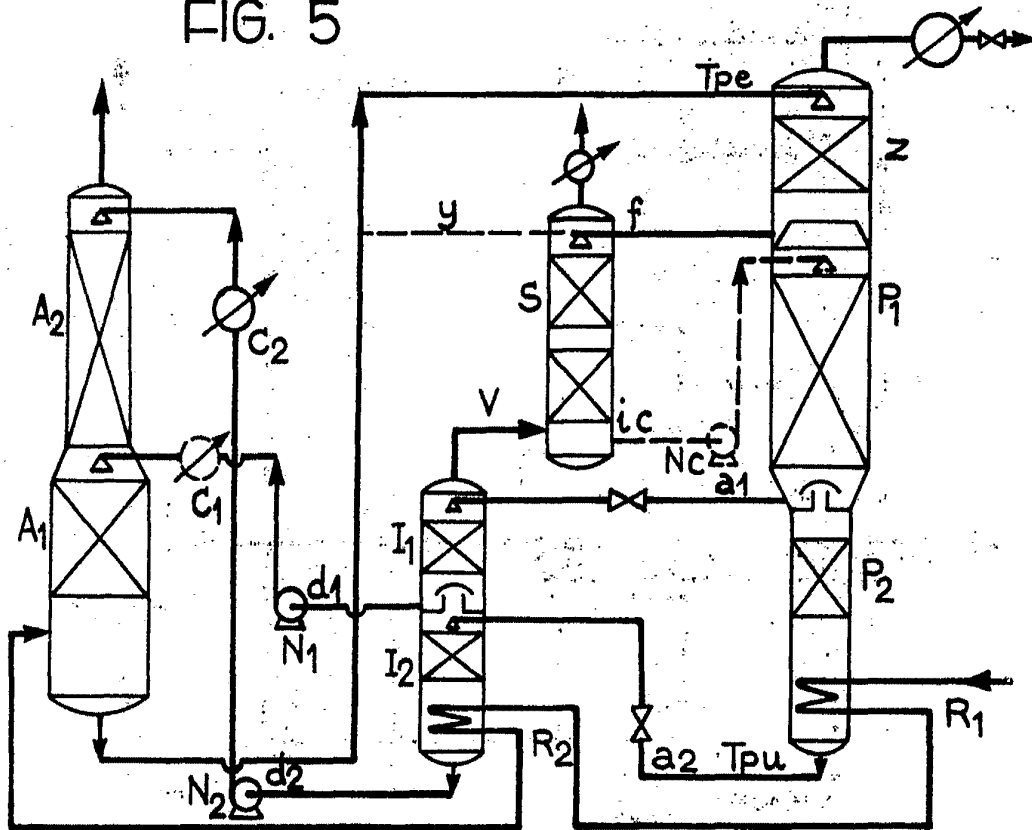
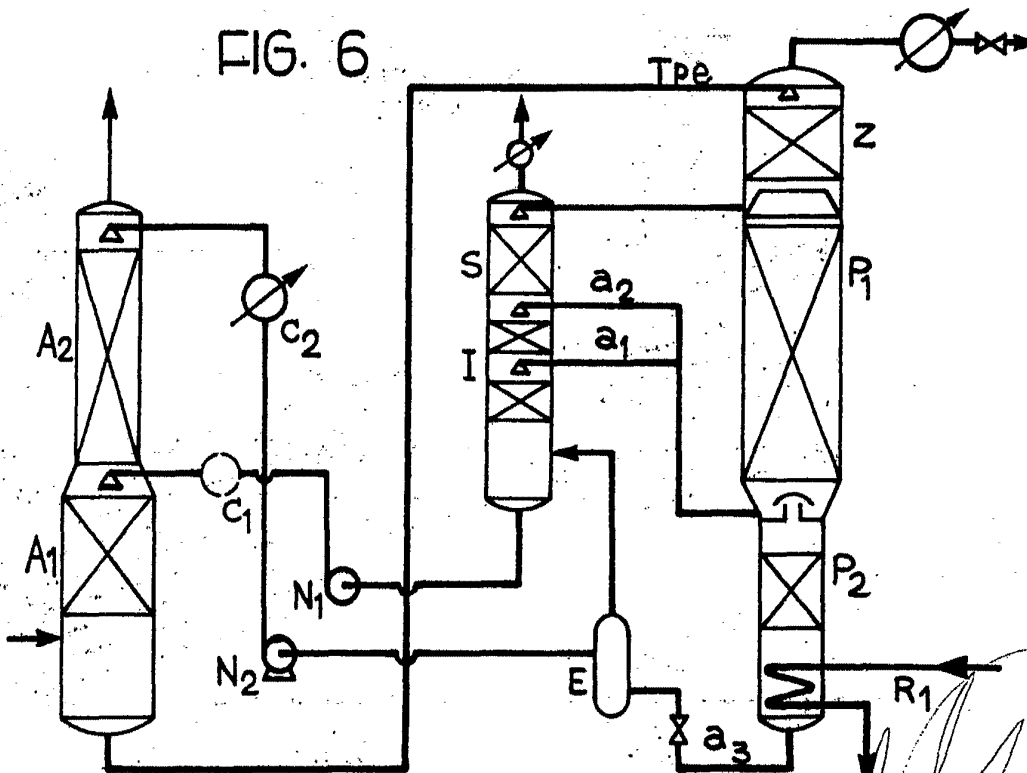


FIG. 6



JAIMÉ LIEFEN
p.p.
Madrid, a 26 NOV. 1975
p.a.
Firmado: JOSÉ L. ...

H. PAOLO GIAMMARCO
 Madrid, p. a.
 26 NOV 1973
 JAMES ISEBURN

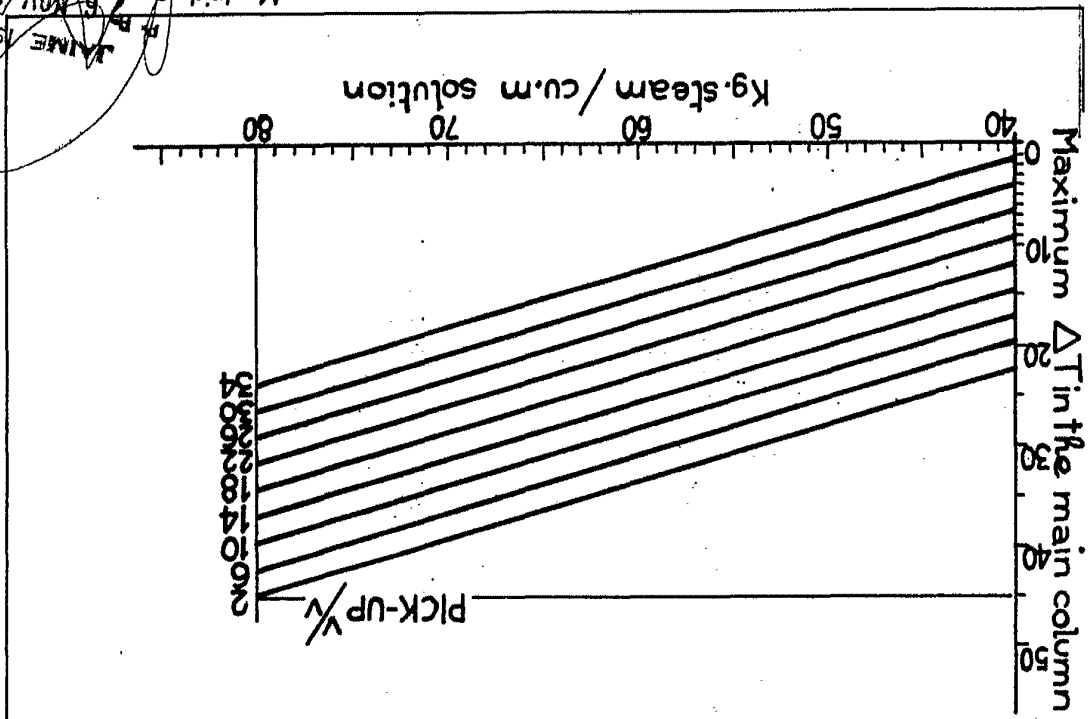
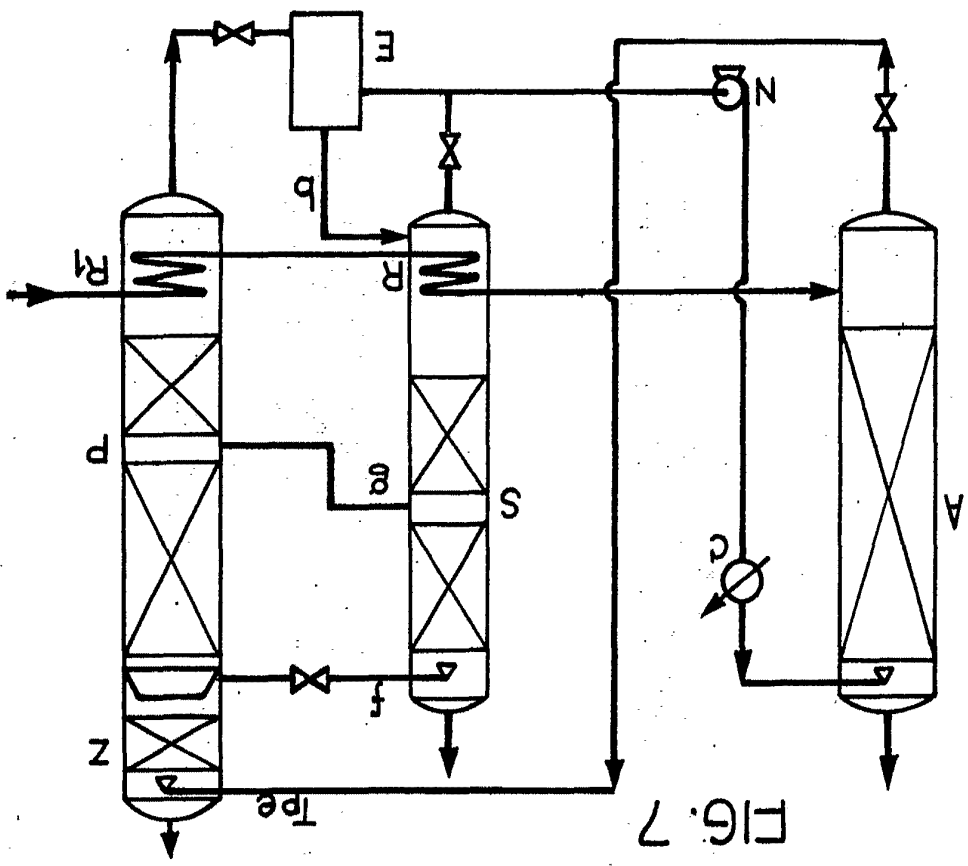


FIG. 8



D. Giuseppe Giammarco
 D. Paolo Giammarco

4 Hojas

Hoja 4